

凝胶化理论的新概念——一种新的划环方法*

岳 国 粹

(航空航天工业部第31研究所,北京)

摘 要

本文用分子作为划环单位,与 Flory 等用官能团作为划环单位不同,得到 ΣA_{ai} 与 ΣB_{bj} 型分子间反应凝胶生成的临界条件,用数均官能度或分子的数量分数,不用重均官能度或官能团的数量分数表示,更与 Flory 的实验结果一致。从理论分析,化学反应是分子反应,用分子比用官能团作为划环单位更合理。

关键词 凝胶化理论——新概念、一种新的划环方法、凝胶生成的临界条件,数均官能度、重均官能度

1941 年 Flory 将网状大分子看作是由许多环组成的,并用官能团作为划环单位,用第 i 环上的歧化点数(支化单位)与第 $i+1$ 环上的歧化点数之比为 1 作为凝胶生成的临界条件,得到 A_3 , A_2 与 B_2 型分子间反应凝胶生成的临界条件^[1]:

$$P_B^2 = \frac{1}{r_B(1 + \rho_{A_3})} \quad (1)$$

式中

$$\rho_{A_3} = 3n_{A_3}/(3n_{A_3} + 2n_{A_2}), \quad (2)$$

n_{A_3} 和 n_{A_2} 分别为 A_3 和 A_2 的起始分子数。

同 Flory 一样, Kahn^[2-5] 等用官能团作为划环单位,但改用第 n 环上的 A 基总数与第 $n+1$ 环上的 A 基总数之比为 1 作为凝胶生成的临界条件,得到 ΣA_{ai} 与 ΣB_{bj} 型分子间反应凝胶生成的临界条件:

$$1 - (a_w - 1)(b_w - 1)r_B P_B^2 = 0 \quad (3)$$

或

$$1 - \Sigma \rho_{A_{ai}}(a_i - 1)\Sigma \rho_{B_{bj}}(b_j - 1)r_B P_B^2 = 0 \quad (4)$$

式中

$$P_A = r_B P_B \quad (5)$$

$$a_w = \Sigma a_i^2 n_{A_{ai}} / \Sigma a_i n_{A_{ai}} \quad (6)$$

$$b_w = \Sigma b_j^2 n_{B_{bj}} / \Sigma b_j n_{B_{bj}} \quad (7)$$

$$\rho_{A_{ai}} = a_i n_{A_{ai}} / \Sigma a_i n_{A_{ai}} \quad (8)$$

$$\rho_{B_{bj}} = b_j n_{B_{bj}} / \Sigma b_j n_{B_{bj}} \quad (9)$$

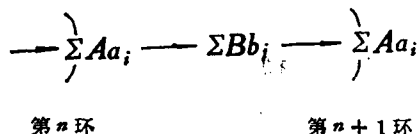
$$r_B = \Sigma b_j n_{B_{bj}} / \Sigma a_i n_{A_{ai}} \quad (10)$$

a_w 和 b_w 为重均官能度; $\rho_{A_{ai}}$ 和 $\rho_{B_{bj}}$ 为官能团的数量分数; r_B 为 B/A 的起始当量比; $\Sigma n_{A_{ai}}$ 和 $\Sigma n_{B_{bj}}$ 分别为 ΣA_{ai} 和 ΣB_{bj} 的起始分子数; A 和 B 为参加反应的官能团; a 和 b 为

* 1985 年 8 月收到, 1988 年 3 月修改完毕。

相应分子的官能度; i 和 j 表示相应分子的种类、分别为 $1, 2, 3, \dots$. P_A 和 P_B 分别表示 A 和 B 的反应程度. 根据 Flory 的两个假设: (1) 相同官能团有相同的反应能力; (2) 无环化反应. 得到 (5) 式. 不难证明, (5) 式是用数均官能度表示的.

本文用的划环方法与 Flory 等不同, 用分子, 不用官能团作为划环单位. 假设 ΣA_i 与 ΣB_{b_j} 型分子间反应的一个可能的过程如下图:



令 M_A^n 和 M_A^{n+1} 表示第 n 环和第 $n+1$ 环上的 A 基总数. 因 A 基可以来自 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_i}$ 中的任何一个分子, 以及 $a_1, a_2, \dots, a_i$ 中的任何一个官能团. 故 $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_i}$ 分子和 $a_1, a_2, \dots, a_i$ 官能度的反应几率分别为 $\frac{n_{A_{a_1}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}}, \frac{n_{A_{a_2}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}}, \dots, \frac{n_{A_{a_i}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}}$ 和 $(a_1 - 1), (a_2 - 1), \dots, (a_i - 1)$. A 基的反应几率为 P_A . 故 $\Sigma n_{A_{a_i}}$ 个 ΣA_{a_i} 分子的 A 基总反应几率为

$$\begin{aligned} & \left[\frac{n_{A_{a_1}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}} (a_1 - 1) + \frac{n_{A_{a_2}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}} (a_2 - 1) + \dots + \frac{n_{A_{a_i}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}} (a_i - 1) \right] P_A \\ & = \Sigma \frac{n_{A_{a_i}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}} (a_i - 1) P_A \end{aligned} \quad (11)$$

同理, $\Sigma n_{B_{b_j}}$ 个 ΣB_{b_j} 分子的 B 基总反应几率为

$$\begin{aligned} & \left[\frac{n_{B_{b_1}}}{\Sigma n_{B_{b_j}}} (b_1 - 1) + \frac{n_{B_{b_2}}}{\Sigma n_{B_{b_j}}} (b_2 - 1) + \dots + \frac{n_{B_{b_j}}}{\Sigma n_{B_{b_j}}} (b_j - 1) \right] P_B \\ & = \Sigma \frac{n_{B_{b_j}}}{\Sigma n_{B_{b_j}}} (b_j - 1) P_B \end{aligned} \quad (12)$$

因为第 n 环上的 A 基通过与 B 基反应而联到第 $n+1$ 环, 故第 $n+1$ 环上 A 基总几率应等于 M_A^n , A 基和 B 基总反应几率的乘积. 即

$$M_A^{n+1} = M_A^n \cdot \Sigma \frac{n_{A_{a_i}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}} (a_i - 1) P_A \cdot \Sigma \frac{n_{B_{b_j}}}{\Sigma n_{B_{b_j}}} (b_j - 1) P_B \quad (13)$$

令 $M_A^n = M_A^{n+1}$ 作为凝胶生成的临界条件, 得到

$$1 - \Sigma \frac{n_{A_{a_i}}}{\Sigma n_{A_{a_i}}} (a_i - 1) P_A \cdot \Sigma \frac{n_{B_{b_j}}}{\Sigma n_{B_{b_j}}} (b_j - 1) P_B = 0 \quad (14)$$

$$\text{令} \quad a_n = \Sigma a_i n_{A_{a_i}} / \Sigma n_{A_{a_i}} \quad (15)$$

$$b_n = \Sigma b_j n_{B_{b_j}} / \Sigma n_{B_{b_j}} \quad (16)$$

a_n 和 b_n 为数均官能度. 代入 (14) 式, 得到

$$1 - (a_n - 1)(b_n - 1)r_B P_B^2 = 0 \quad (17)$$

令

$$\rho'_{A_{a_i}} = n_{A_{a_i}} / \Sigma n_{A_{a_i}} \quad (18)$$

$$\rho'_{B_{b_j}} = n_{B_{b_j}} / \Sigma n_{B_{b_j}} \quad (19)$$

$\rho'_{A_{a_i}}$ 和 $\rho'_{B_{b_j}}$ 为分子的数量分数. 代入 (14) 式得到

表 1 不同克分子比的三元酸、二元酸与二元醇的三向聚酯反应^[1]

实 验 号 次		1	2	3	4
戊三酸(A ₃)(克分子)		0.0977	0.0647	0.1347	0.100
二元酸(A ₂)(克分子)		0.3535	0.4030	0.2990	0.250
酸的总克分子数		0.4512	0.4677	0.4337	0.350
羧基的总当量数		1.000	1.000	1.002	0.800
二元醇(B ₂)(克分子)		0.50	0.50	0.50	0.50
羟基的总当量数		1.000	1.000	1.000	1.000
$x_A = [\text{COOH}]/[\text{OH}]$		1.000	1.000	1.002	0.800
$\rho_{A_3} = 3n_{A_3}/(3n_{A_3} + 2n_{A_2})$		0.293	0.194	0.404	0.375
$\rho'_{A_3} = n_{A_3}/(n_{A_3} + n_{A_2})$		0.2156	0.1383	0.3106	0.2857
凝 胶 点	Flory 的理论值	0.879	0.916	0.843	0.955
	作者的理论值	0.907	0.937	0.873	0.986
	实验值	0.911	0.939	0.894	0.990
已知数均官能度 (a_n)		2.22	2.14	2.31	2.29
已知重均官能度 (a_w)		2.29	2.19	2.40	2.38
实测凝胶点官能度		2.21	2.13	2.25	2.28

$$1 - \Sigma \rho'_{Ai}(a_i - 1) \Sigma \rho'_{Bj}(b_j - 1) r_B P_B^2 = 0 \quad (20)$$

式中

$$P_A = r_B P_B \quad (5)$$

令 $a_1 = 3$, $a_2 = 2$, $b_1 = 2$, 代入(20)式, 得到 A_3 , A_2 与 B_2 型分子间反应凝胶生成的临界条件为

$$P_B^2 = \frac{1}{r_B(1 + \rho'_{A_3})} \quad (21)$$

式中

$$\rho'_{A_3} = n_{A_3}/(n_{A_3} + n_{A_2}) \quad (22)$$

很明显, (21)和(22)式与 Flory 得到的(1)和(2)式非常相似, 只有 ρ_{A_3} 和 ρ'_{A_3} 的定义不同。

比较(3)和(17)式, 以及(4)和(20)式, 明显看出用官能团作为划环单位, 凝胶生成的临界条件用重均官能度或官能团的数量分数表示。用分子作为划环单位, 凝胶生成的临界条件则用数均官能度或分子的数量分数表示。由此可看出: (4)与(5)式是不一致的, 即(4)式用重均官能度表示, (5)式则用数均官能度表示。本文得到的(17)式与(5)式是一致的, 均用数均官能度表示。从理论分析, 化学反应是分子反应, 用分子作为划环单位比用官能团作为划环单位更合理。

为了验证(1)式, Flory 研究了不同克分子比的戊三酸, 二元酸(丁二酸或己二酸)与一缩二乙二醇的三向聚酯反应, 结果分别按(1)和(21)式处理见表1。很明显, 实测的凝胶

点与 Flory 的理论值相差较大,而与作者的理论值一致。实测的凝胶点官能度与已知数均官能度很相近,而与已知重均官能度相差较大。这就证明:用分子作为划环单位比用官能团作为划环单位更符合 Flory 的实验结果。

以上是本文提出用分子,不用官能团作为划环单位计算凝胶生成的临界条件的理论和实验根据。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3081.
- [2] Kahn, A. K., *J. Polymer Sci.*, **1961**, 49 283.
- [3] 唐敖庆,江元生,王铭钧,高分子通讯, **1963**, 5, 35.
- [4] 汤心颐,涂料工业, **1980**, No3, 1.
- [5] Marsh, H. E., N-79-27326.

STUDIES ON THE GELATION THEORY

——A New Circle Method

YUE Guocui

(31st Institute of The Ministry of Aerospace Industry of P. R. C., Beijing)

ABSTRACT

A new method, taking the molecules as circle unit, which is different from Flory and others' method, which took the functional groups as circle unit, has been used to derive the equation for the critical condition of gel formation of the reaction between ΣAa_1 and ΣBb_1 kinds of molecules. The new equation, expressed with number-average functionality or number fraction of molecules, instead of weight-average functionality or number fraction of functional groups, is more agreeable to Flory's experimental results. Based upon the theoretical analysis, the chemical reaction is molecular reaction. Therefore, it is more reasonable to use molecules as circle unit than to use functional groups as circle unit.

Key words Gelation theory—an advanced concept, a new circle method, Critical condition of gel formation, number-average functionality, Weight-average functionality